



PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this Office.

Date of Application : September 27, 2000

Application Number : Japanese Patent Application  
No. 2000-293596

RECEIVED  
JAN 9 2002  
TC 1700

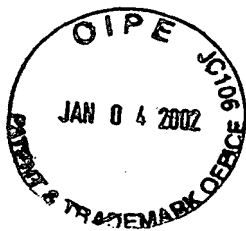
Applicant(s) : NGK INSULATORS, LTD.

Certified on August 17, 2001

Commissioner,  
Patent Office

Kozo OIKAWA (Sealed)

Certification No. 2001-3072703



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-293596

出 願 人

Applicant(s):

日本碍子株式会社

RECEIVED

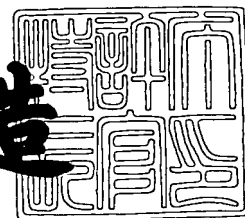
JAN 9 2002

TC 1700

2001年 8月17日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3072703

【書類名】 特許願

【整理番号】 00P00373

【提出日】 平成12年 9月27日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明の名称】 I I I V 族窒化物膜の製造装置

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

    【氏名】 柴田 智彦

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

    【氏名】 浅井 圭一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

    【氏名】 田中 光浩

【特許出願人】

    【識別番号】 000004064

    【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100059258

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【選任した代理人】

    【識別番号】 100072051

    【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100098383

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 純子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015093

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703804

【書類名】 明細書

【発明の名称】 I I I V 族窒化物膜の製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応管の内部の、ガスの流れ方向に見た上流側に少なくともアルミニウム金属を装填すると共に下流側に基板を装填し、外部より塩素系ガスおよびアンモニアガスをキャリアガスと共に内側反応管に導入し、アルミニウム金属と塩素系ガスとの反応により生成される塩化アルミニウムガスと、アンモニアガスとを反応させて  $Al_xGa_yIn_zN$  (ただし  $x+y+z=1$ ,  $x>0$ ) 膜を塩化物気相エピタキシャル成長させる I I I V 族窒化物膜の製造装置において、前記反応管の、少なくとも塩化アルミニウムガスと接触する内壁部分を、窒化アルミニウムで形成したことを特徴とする I I I V 族窒化物膜の製造装置。

【請求項 2】 前記反応管全体を窒化アルミニウムで形成したことを特徴とする請求項 1 に記載の I I I V 族窒化物膜の製造装置。

【請求項 3】 前記反応管を、酸化ケイ素系材料で形成した反応管本体と、その内壁にコーティングされた窒化アルミニウム膜とで形成したことを特徴とする請求項 1 に記載の I I I V 族窒化物膜の製造装置。

【請求項 4】 前記反応管の窒化アルミニウム膜を、熱 C V D で形成したことを特徴とする請求項 3 に記載の I I I V 族窒化物膜の製造装置。

【請求項 5】 前記反応管の塩化アルミニウムと接触する部分を窒化アルミニウムで形成し、その他の部分を酸化ケイ素系材料で形成したことを特徴とする請求項 1 に記載の I I I V 族窒化物膜の製造装置。

【請求項 6】 前記 I I I V 族窒化物膜として、 $Al_xGa_yIn_zN$  (ただし  $x+y+z=1$ ,  $x>0.5$ ) 膜を形成することを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の I I I V 族窒化物膜の製造装置。

【請求項 7】 前記 I I I V 族窒化物膜として、AlN 膜を形成することを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の I I I V 族窒化物膜の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は、基板の上に、塩化物気相エピタキシャル (Hydr

ide Vapor Phase Epitaxy:HVPE) 法によって I I I V 族窒化物膜、特に  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$  (ただし  $x+y+z=1$ ,  $x>0$ ) 膜をエピタキシャル成長させるための製造装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】発光ダイオード、レーザダイオードなどのオプトエレクトロニクスデバイスにおいては、基板上に I I I V 族窒化物膜、特に  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$  (ただし  $x+y+z=1$ ) 膜をエピタキシャル成長させることが提案されている。例えば、基板としてサファイア基板を用い、その上に GaN 膜をエピタキシャル堆積させる方法が、例えば応用物理、第 68 巻、第 7 号 (1999)、pp 774 以降に記載されている。

【0003】この方法では、表面に GaN 薄膜を形成したサファイア基板を内部に保持した反応管内にガリウム金属を装填し、反応管に塩酸ガスを導入して塩化ガリウムガスを生成させ、これにアンモニアガスを反応させて塩化ガリウムを堆積させるようにしているが、このようなプロセスは塩化物気相エピタキシャル (Hydride Vapor Phase Epitaxy:HVPE) 法と呼ばれている。

【0004】この HVPE 法は、従来の MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 或いは MOVPE (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy) 法に比べて成膜速度が高いという特長がある。例えば、MOVPE 法によって GaN 膜をエピタキシャル成長させる際の典型的な成膜速度は毎時数  $\mu\text{m}$  であるが、HVPE 法で GaN 膜をエピタキシャル成長させる場合の典型的な成膜速度は毎時数百  $\mu\text{m}$  である。したがって、HVPE 法は、特に膜厚の大きな I I I V 族窒化物膜を形成する場合に有利に利用できるものである。

【0005】

【発明が解決すべき課題】上述したように HVPE 法によって GaN 膜を製造する従来の方法で、AlN 膜をエピタキシャル成長させる場合には、反応管内部にアルミニウム金属を装填し、塩素系ガスを反応管に導入して塩化アルミガスを生成させ、さらにこの塩化アルミニウムガスをアンモニアガスと反応させて窒化アルミニウムを基板上に堆積させればよい。

【0006】しかしながら、このような方法で AlN 膜を成膜しても特性の良好な

ものを安定して製造することができないことを確かめた。その理由を種々検討した結果、以下のような問題点があることが分かった。HVPE法を実施する反応管は、加工性およびコストの点から石英のような酸化ケイ素系の材料で形成されているが、この酸化ケイ素系の材料は、アルミニウム金属と塩素系ガスとの反応で生成される塩化アルミニウムガスによって容易に腐食され、反応管にピンホールが形成され、内部に大気が入り、大気中の酸素が成膜されたAlN膜に取り込まれることによってAlN膜の結晶性が影響を受け、オプトエレクトロニクスデバイス用の基板として良好な特性が得られないことを確かめた。

【0007】さらに、上述したように酸化ケイ素系の材料より成る反応管がAlClガスによって腐食されて反応管に漏洩が生じると、大気が反応管内に侵入するだけではなく、反応管から外部へ種々のガスがリークして汚染が生じるという問題もある。

【0008】上述したように反応管がAlClガスによって腐食される問題を解決するために、反応管をAlClガスによって腐食されない材料、例えばBNやSiNで形成することも考えられるが、このような材料は加工性が非常に悪く、実際的でないと共に価格も高価であり、AlN膜のコストが上昇してしまうという問題があり、実際的な解決策とはならない。

【0009】上述した問題は、HVPE法によってAlN膜をエピタキシャル成長させる場合に限られるものではなく、一般にHVPE法によって $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$  (ただし $x+y+z=1$ ,  $x>0$ )膜をエピタキシャル成長させる場合にも同様に生じる問題である。

【0010】本発明の目的は、上述した従来の問題点を解決し、AlClガスによる腐食の影響を除去または軽減して、HVPE法によって特性が良好な $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$  (ただし $x+y+z=1$ ,  $x>0$ )膜をエピタキシャル成長させることができるIII-V族窒化物膜の製造装置を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、反応管の内部の、ガスの流れ方向に見た上流側に少なくともアルミニウム金属を装填すると共に下流側に基板を装填し、外部より塩素系ガスおよびアンモニアガスをキャリアガスと共に内側反応管に導入し、アルミニウム金属と

塩素系ガスとの反応により生成される塩化アルミニウムガスと、アンモニアガスとを反応させて $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ (ただし $x+y+z=1$ ,  $x>0$ )膜を塩化物気相エピタキシャル成長させるⅢⅢⅢⅤ族窒化物膜の製造装置において、前記反応管の、少なくとも塩化アルミニウムガスと接触する内壁部分を、窒化アルミニウムで形成したことを特徴とするものである。

【0012】このような本発明によるⅢⅢⅢⅤ族窒化物膜の製造装置を実施するに当たっては、前記反応管全体を窒化アルミニウムで形成するか、酸化ケイ素系材料で形成した反応管本体と、その内壁にコーティングされた窒化アルミニウム膜とで形成することができる。この後者の場合には、窒化アルミニウム膜を、熱CVDで形成することにより、反応管本体の酸化ケイ素系材料を腐食することなく、その上に窒化アルミニウム膜をコーティングすることができる。

【0013】本発明によるⅢⅢⅢⅤ族窒化物膜の製造装置を実施するに際しては、前記反応管の前記反応管の塩化アルミニウムと接触する部分を窒化アルミニウムで形成し、その他の部分を酸化ケイ素系材料で形成することもできる。このようなハイブリッド構造とすることにより、反応管の、加工性が要求される部分を加工が容易な酸化ケイ素系材料で形成することができるので、反応管全体のコストを下げることができる。

【0014】また、本発明によるⅢⅢⅢⅤ族窒化物膜の製造装置によれば、HVPE法によって $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ (ただし $x+y+z=1$ ,  $x>0$ )膜を基板上に高い成長速度でエピタキシャル成長させることができ、この際 $\text{AlCl}_3$ ガスによる腐食の影響を除去または軽減することができるので、エピタキシャル成長させた $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ (ただし $x+y+z=1$ ,  $x>0$ )膜の特性を向上することができる。この場合、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ (ただし $x+y+z=1$ ,  $x>0$ )膜は、c軸を基板表面に垂直に配向した膜としてエピタキシャル成長させることができる。

【0015】また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ (ただし $x+y+z=1$ ,  $x>0$ )膜を成長させる基板は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{LiGaO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ または $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ の単結晶基板とするか、サファイア基板本体の表面に $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ (ただし $x+y+z=1$ )膜または $\text{ZnO}$ 膜をエピタキシャル成長させた基板とすることができる。後者のサファイア基板本体の表面に $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ (ただし $x+y+z=1$ )膜または $\text{ZnO}$ 膜をエピタキシャル成長させた基板を



用いる場合には、これらの $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ (ただし $x+y+z=1$ )膜または $\text{ZnO}$ 膜はMOVPE法によって成膜することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】図1は、本発明によるⅢⅤ族窒化物膜の製造装置の第1の実施例の構成を示す線図である。本例においては、反応管11の全体を、塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成したものである。なお、反応管11は、肉厚を誇張して記載してある。この場合、窒化アルミニウムはAlとNを主成分とする六方晶あるいは立方晶系の結晶を意味し、不純物あるいは添加物として他の元素が10%程度含まれる場合も窒化アルミニウムに含むものである。

【0017】反応管11の内部には、サファイア基板12を水平に保持するサセプタ13と、アルミニウム金属14を保持するポート15と、ガリウム金属16を保持するポート17とを配置する。本例では、サファイア基板12は水平方向下向きに保持されているが、水平方向上向きに保持しても良い。さらに、本例では、AlGa<sub>N</sub>膜をサファイア基板12の上にエピタキシャル成長させるものであるから、反応管11の内部には、アルミニウム金属14を保持するポート15と、ガリウム金属16を保持するポート17とを配置したが、AlN膜を成膜する場合には、ガリウム金属16を保持するポート17は不要であり、さらにAlGaInN膜を成膜する場合には、インジウム金属を保持する第3のポートを設ければ良い。また、図1では、アルミニウム金属を保持するポート15とガリウム金属を保持するポート17を同一の温度帯に配置したが、別々の温度帯を設けそれぞれを配置することも可能である。

【0018】反応管11には、ポート15によって保持されているアルミニウム金属14と反応する $\text{H}_2+\text{HCl}$ ガスを導入するための第1の導入管18と、ポート17によって保持されているガリウム金属16と反応する $\text{H}_2+\text{HCl}$ ガスを導入するための第2の導入管19とを設ける。これら第1および第2の導入管18および19から導入するガス中の $\text{H}_2$ ガスはキャリアガスであり、HClとアルミニウム金属14とが反応してAlClガスが生成されると共に、HClとガリウム金属16とが反応してGaClガスが生成される。

【0019】反応管11にはさらに $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$ ガスを導入するための第3の導管20が連通され、上述した $\text{AlCl}$ ガスおよび $\text{GaCl}$ ガスとアンモニアとが反応して $\text{AlN}$ および $\text{GaN}$ が生成され、これらがサファイア基板12の表面にエピタキシャル堆積されて、 $\text{AlGaIn}$ 膜が形成される。これらの導管18～20は、ガス供給装置21に設けられたそれぞれのガス源に連結されている。本例では、サファイア基板12の表面に堆積される $\text{AlGaIn}$ 膜は、 $c$ 軸が基板面に垂直に配向した膜となっているが、このような膜は、発光ダイオード、レーザダイオードなどのオプトエレクトロニクスデバイスとして有利に適用できるものである。

【0020】また、反応管11には排気系22が連通されている。さらに、反応管11の外周には、ガスの流れ方向に見て上流側に第1の加熱装置23を設け、下流側に第2の加熱装置24を設ける。これら第1および第2の加熱装置23および24は、それぞれ独立に駆動できるように構成されており、これによって上流側領域25の温度と、下流側領域26の温度を独立して制御できるように構成する。本例では、上流側領域25を $900^\circ\text{C}$ に加熱し、下流側領域26を $1000^\circ\text{C}$ に加熱する。ここで上流側領域25の温度をさらに細かく制御することもできる。すなわち、第1および第2のポート15および17をガスの流れ方向に離間して配置し、それぞれを異なる温度に加熱できるように構成することもできる。

【0021】本例においては、上述したように反応管11全体を、アルミニウム金属14と塩化水素ガスとの反応によって生成される塩化アルミニウムガスによっては腐食されない窒化アルミニウムで形成してあるので、塩化アルミニウムガスによって反応管11にピンホールが形成されることはなく、したがって外部から反応管11内に酸素が侵入することがないので、特性の優れた $\text{AlGaIn}$ 膜を基板12上に成膜することができる。

【0022】図2は、本発明によるⅢⅣ族窒化物膜の製造装置の第2の実施例の構成を示す線図である。本例において、前例と同じ部分には図1において使用した符号をそのまま使用して示し、その詳細な説明は省略する。前例では、反応管11の全体を、塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成したが、本例では酸化珪素系材料である石英より成る反応管本体11a

の内壁に塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウム膜 1 1 b をコーティングしたものである。

【0 0 2 3】反応管 1 1 の本体 1 1 a は、石英でできているので加工性が非常に高いものであり、所望の形状に容易に加工することができる。また、このような反応管 1 1 の本体 1 1 a の内壁にコーティングした窒化アルミニウム膜 1 1 b は、MOCVD法で形成することができる。また、本例では、反応管本体 1 1 a の肉厚を、ほぼ 5 mm とし、窒化アルミニウム膜 1 1 b の膜厚をほぼ 5  $\mu$ m とする。

【0 0 2 4】図 3 は、本発明による I I I V 族窒化物膜の製造装置の第 3 の実施例の構成を示す線図である。本例において、図 1 に示した例と同じ部分には図 1 において使用した符号をそのまま使用して示し、その詳細な説明は省略する。本例では、反応管 1 1 を、塩化アルミニウムガスによって腐食される恐れのある部分は窒化アルミニウムで形成し、その恐れがない部分は酸化珪素系材料、本例では石英で形成したものである。

【0 0 2 5】すなわち、ガスの流れ方向に見て、入口側は、石英より成る第 1 の反応管部分 1 1 - 1 で形成し、塩化アルミニウムガスが発生され、それによって腐食される恐れのある中間の第 2 の反応管部分 1 1 - 2 は、塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成し、さらに出口側は、塩化アルミニウムガスはアンモニアガスとの反応によって殆ど消費されているので、石英より成る第 3 の反応管部分 1 1 - 3 で形成する。

【0 0 2 6】このように、反応管を石英より成る第 1 および第 3 の部分 1 1 - 1 および 1 1 - 3 と、窒化アルミニウムより成る第 2 の部分 1 1 - 2 とを結合したハイブリッド構造とすることによって、加工が面倒な入口側および出口側の部分 1 1 - 1 および 1 1 - 3 を、加工性が非常に良く、コストの安い石英で形成したので、反応管全体の価格を低減することができる。しかも、塩化アルミニウムガスに曝される第 2 の部分 1 1 - 2 は、塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成したので、反応管にピンホールが形成される恐れが低減し、したがって特性の良好な  $Al_xGa_yIn_zN$  (ただし  $x+y+z=1$ ,  $x>0$ ) 膜を成長させることができる。さらに反応管の寿命を長くすることができるので、製造コストを低減することができる。

【0027】本発明は上述した実施例にのみ限定されるものではなく、幾多の変更や変形が可能である。例えば、上述した実施例では、基板の上にAlGaIn膜を成膜したが、一般に $Al_xGa_yIn_zN$ (ただし $x+y+z=1$ ,  $x>0$ )膜を成長させることができ、特にアルミリッチな $Al_xGa_yIn_zN$ (ただし $x+y+z=1$ ,  $x>0.5$ )膜を成長させるのに有利に用いることができる。また基板は、サファイア( $Al_2O_3$ )に限定されるものではなく、SiC,  $NdGaO_3$ ,  $LiGaO_3$ , ZnO, MgOまたは $MgAl_2O_4$ の単結晶基板とするか、サファイア基板本体の表面に $Al_xGa_yIn_zN$ (ただし $x+y+z=1$ )膜またはZnO膜をエピタキシャル成長させた基板とすることができる。サファイア基板本体の表面の $Al_xGa_yIn_zN$ 膜またはZnO膜はMOVPE法によって成膜することができる。さらに、上述した図3に示す第3の実施例では、反応管を3つの部分に分割したが、2つまたは4つ以上に分割することもできる。

【0028】上述したように、本発明によるIII-V族窒化物膜の製造装置によれば、反応管の少なくとも塩化アルミニウムガスと接触する部分の内壁を、塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成したので、反応管にピンホールが形成されることがなくなり、したがって基板表面上にHVPE法によって良好な特性を有する $Al_xGa_yIn_zN$ (ただし $x+y+z=1$ ,  $x>0$ )膜を安定にエピタキシャル成長させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるIII-V族窒化物膜の製造装置の第1の実施例の構成を示す線図である。

【図2】本発明によるIII-V族窒化物膜の製造装置の第2の実施例の構成を示す線図である。

【図3】本発明によるIII-V族窒化物膜の製造装置の第3の実施例の構成を示す線図である。

#### 【符号の説明】

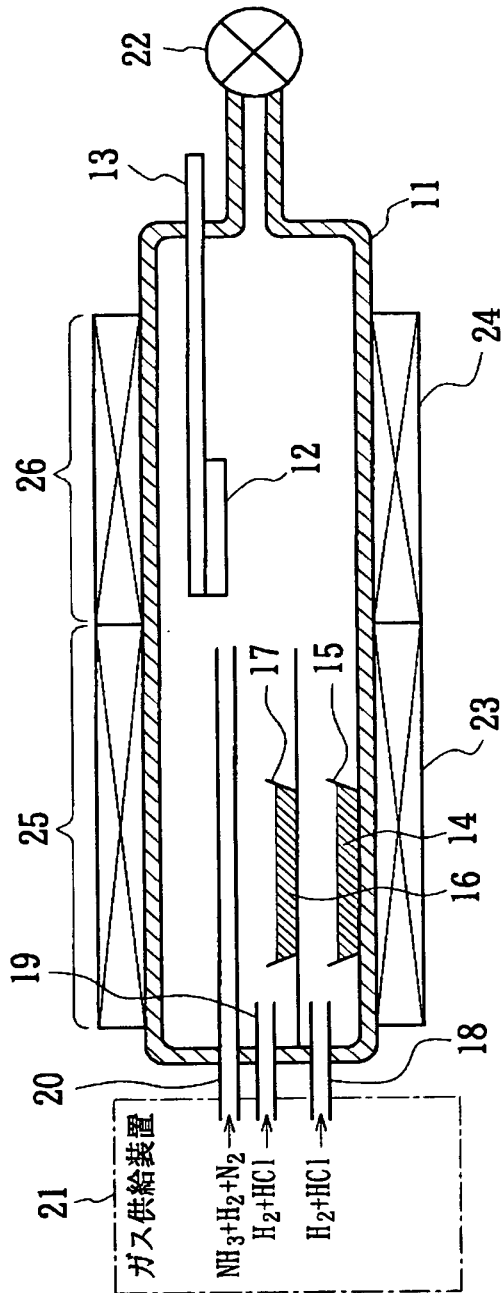
11 反応管、11a、反応管本体、11b 窒化アルミニウム膜、11-1~11-3 第1~第3の部分、12 基板、13 サセプタ  
14 アルミニウム金属、16 ガリウム金属、15、17 ボート  
18~20 導入管、21 ガス供給装置、22 排気系

特 2 0 0 0 - 2 9 3 5 9 6

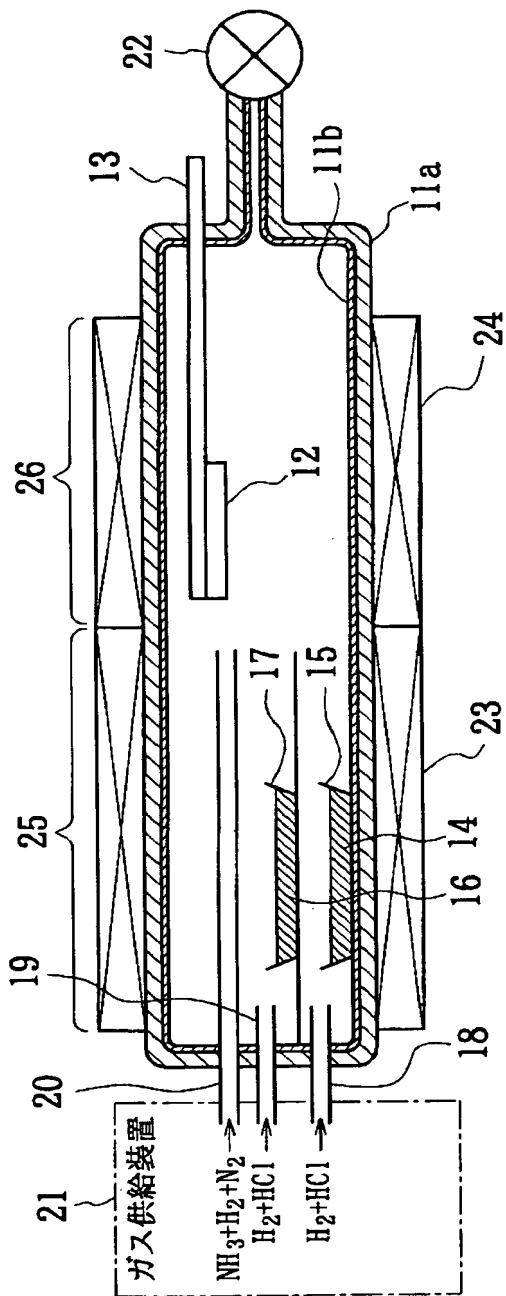
2 3、2 4 加熱装置、 2 5 上流側領域、 2 6 下流側領域

【書類名】 図面

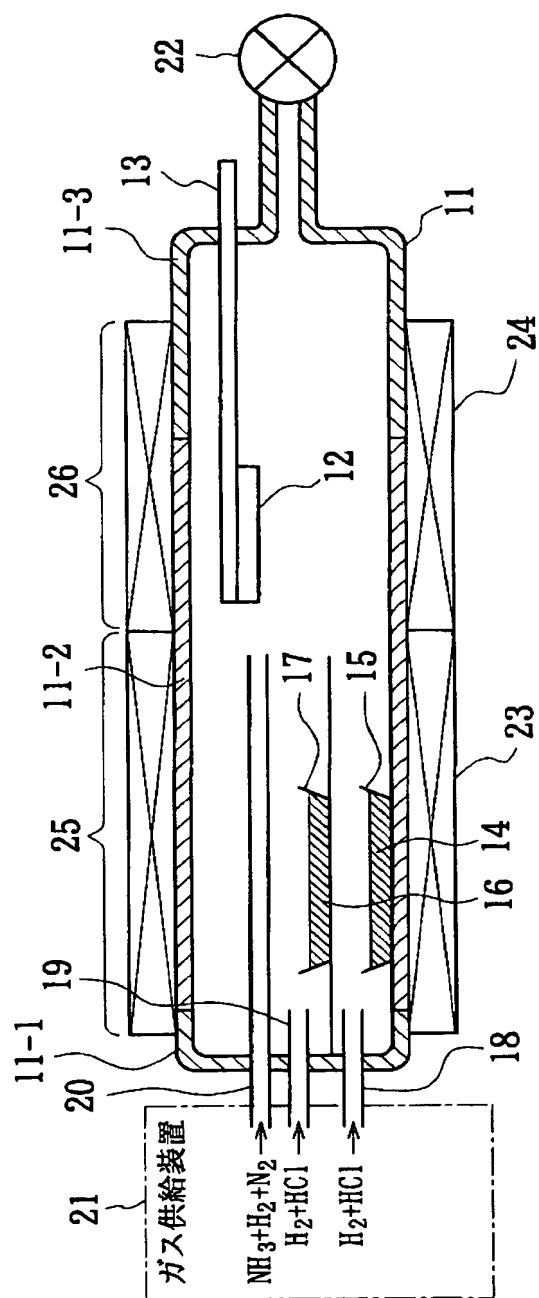
【図 1】



【図 2】



【図 3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 HVPE法によって特性が良好な $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ (ただし $x+y+z=1$ ,  $x>0$ )膜をエピタキシャル成長する低コストの製造装置を提供する。

【解決手段】 内部に基板 1 2 と少なくともアルミニウム金属 1 4 を保持する応管 1 1 に、導入管 1 8 ~ 2 0 を経て塩化水素ガスおよびアンモニアガスをキャリアガスと一緒に導入し、加熱装置 2 3、2 4 によって加熱しながら基板 1 2 の表面に $\text{AlN}$ 膜をエピタキシャル成長させる。反応管 1 1 全体を、アルミニウム金属と塩化水素ガスとの反応で生成される塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成する。反応管にピンホールが形成されず、酸素が反応管内に侵入しないので、堆積される $\text{AlN}$ 膜の特性は良好なものとなる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社